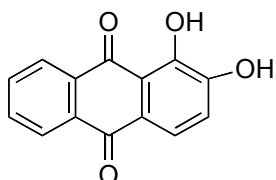


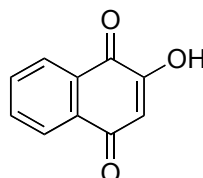
SINTESI DI UN COLORANTE: IL METILARANCIO

L'uso dei coloranti è un'arte molto antica e si può sicuramente dire che i coloranti vegetali sono noti prima della tradizione scritta. Venivano estratti dalle piante macerando radici, foglie o bacche in acqua, poi gli estratti venivano bolliti, filtrati e in alcuni casi venivano acidificati o basificati per liberare il colorante.

Il **robbio** è uno dei coloranti più antichi, è estratto dalla pianta **rubia tinctorum** ed è nella struttura molto simile all'**henné** a sua volta proveniente dalle foglie di una pianta indiana nota come **Lawsonia alba**.

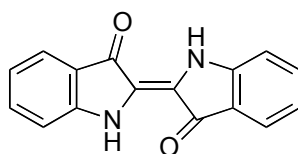


Alizarina (Robbio)



Henné (Lawsone)

Anche l'**indaco**, il colorante oggi ottenuto per sintesi e ben noto per il suo uso sui "blu jeans", è un colorante vegetale noto da più di 4000 anni ed estratto con un procedimento complesso dalle foglie della pianta **Indigofera tinctoria**.



Indaco

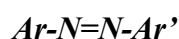
Tali coloranti vegetali sono però adatti soprattutto per la lana e la seta, ma sono pochi quelli adatti per il cotone e/o le fibre sintetiche; inoltre i coloranti naturali non hanno effetto brillante sui tessuti e quindi c'è grande richiesta di coloranti sintetici dai colori brillanti e profondi, adatti anche ai tessuti sintetici oggi così largamente usati.

Il primo colorante sintetico è stato scoperto casualmente dal chimico inglese W.H. Perkin mentre cercava di sintetizzare la chinina partendo dal solfato di anilina che ossidò con bicromato di potassio: dalla reazione ottenne un precipitato nero che poteva venir estratto con etanolo fornendo una soluzione di un bellissimo color porpora.

Il colorante da lui sintetizzato venne chiamato **mauveina** ma la sua struttura chimica fu nota solo molto più tardi.

Nel giro di venti anni da questa scoperta furono sintetizzati molti altri tipi di coloranti sintetici e vennero ottenuti per sintesi anche l'alizarina e l'indaco che invece erano noti come coloranti vegetali.

I coloranti azoici, di formula generale:



Sono ancora oggi molto usati come coloranti per i vestiti, coloranti alimentari, pigmenti per vernici e anche come inchiostro da stampa in alcuni procedimenti per stampe a colori.

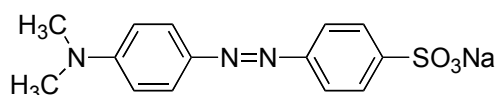
Nella formula generale precedente è da notare la presenza di un legame azoto-azoto chiamato **gruppo azo** che costituisce un forte cromoforo responsabile della brillantezza di questi composti.

I coloranti le cui strutture chimiche presentano il gruppo azo si chiamano quindi **coloranti azoici**. La produzione di un colorante azoico comporta il trattamento di un'ammina aromatica con acido nitroso per dare, tramite la **reazione di diazotazione**, uno ione diaconio intermedio, specie povera di elettroni (elettrofilo) e alquanto instabile, che rapidamente reagisce con un composto aromatico ricco di elettroni (nucleofilo) per dare un diazocomposto.

I composti aromatici più usati in questo tipo di reazione sono l'anilina e il fenolo: questi, a causa della loro struttura, sono più nucleofili sull'anello aromatico a cui il gruppo amminico e/o ossidrilico sono legati.

I coloranti azoici sono tutti sintetizzati dalle aniline e da composti aromatici quali benzene, naftalene e antracene contenuti nel **catrame del carbon fossile**, materiale grezzo proveniente dalla distillazione del carbone; oggi gli stessi composti di partenza possono essere ottenuti dal **petrolio**, come sottoprodotti della distillazione della benzina.

Il **metilarancio** è un colorante azoico ottenuto per reazione di diazocopolazione a partire da **acido solfanilico** e **N,N-dimetilanilina**: il primo prodotto ottenuto dalla reazione è la forma acida rossa del metilarancio, detta **eliantina**, che per azioni delle basi si trasforma nel sale sodico aranciato, il metilarancio propriamente detto.



Metilarancio

Il metilarancio è spesso usato come indicatore acido-base nelle titolazioni che hanno il punto finale nell'intervallo di pH 3.2-4.4: infatti il metilarancio esiste a pH 3.2 come ione dipolare rosso e a pH 4.4 come ione negativo giallo. In soluzioni basiche molto concentrate appare di colore aranciato.

Coloranti e tessuti

Non tutti i coloranti si adattano a tutti i tipi di tessuti, infatti ci sono delle proprietà definite per classificare i vari tipi di coloranti e sono precisamente le seguenti:

- **Solidità:** il colorante deve essere fortemente legato alle fibre del tessuto in oggetto e non deve impallidire né per ripetuti lavaggi né per esposizione alla luce.
- **Uguaglianza:** il colorante deve tingere uniformemente il tessuto considerato.

Per la lana e la seta, strutture naturali simili costituite essenzialmente da unità di aminoacidi, il colorante potrebbe legarsi sia con i gruppi terminali amminici e/o carbossilici, sia per interazione con i gruppi funzionagli presenti nelle catene laterali dei residui aminoacidici. I coloranti che si legano alla fibra tramite interazione chimica diretta si chiamano **coloranti diretti**; per lana e seta sono anche usati coloranti **anionici** o acidi e quelli **cationici** o basici.

Tra le fibre sintetiche anche il nylon che ha una struttura molto simile a lana e seta può essere tinto con gli stessi tipi di coloranti anionici e/o cationici usati per le già citate fibre.

Il cotone ha una struttura con molti gruppi ossidrilici liberi, quindi non gruppi fortemente acidi o basici e quindi non può essere tinto con coloranti anionici e/o cationici e soprattutto non può essere tinto con coloranti azoici semplici come il metilarancio ma bisogna usare i cosiddetti **coloranti disazoici** come il **Rosso Congo**, con due gruppi azo posti a distanza di circa 10 Angstrom.

Non è ben chiaro il tipo di interazione che è presente tra un colorante disazoico e una fibra di cotone ma si può supporre abbastanza ragionevolmente che si possano formare forti legami a idrogeno tra i gruppi azo e gli ossidrilici presenti nella fibra.

Procedimento sintetico

Reagenti e quantità

Carbonato sodico monoidrato	1.1 g
Acido solfanilico monoidrato	4.0 g (se anidro 3.6 g)
Nitrito di sodio	1.5 g
Acido cloridrico conc.	5 ml
Acqua	75 ml
N,N-dimetilanilina	2.7 ml
Acido acetico glaciale	2.0 ml
Sol. idrossido di sodio al 10%	30 ml

In una beuta da 100 ml disciogliere la quantità di carbonato sodico indicata in 50 ml di acqua, quindi aggiungere l'acido solfanilico e scaldare a bagnomaria fino a dissoluzione completa, se dovesse rimanere del materiale in sospensione aggiungere una piccola quantità di carbone attivo e filtrare per gravità la soluzione calda.

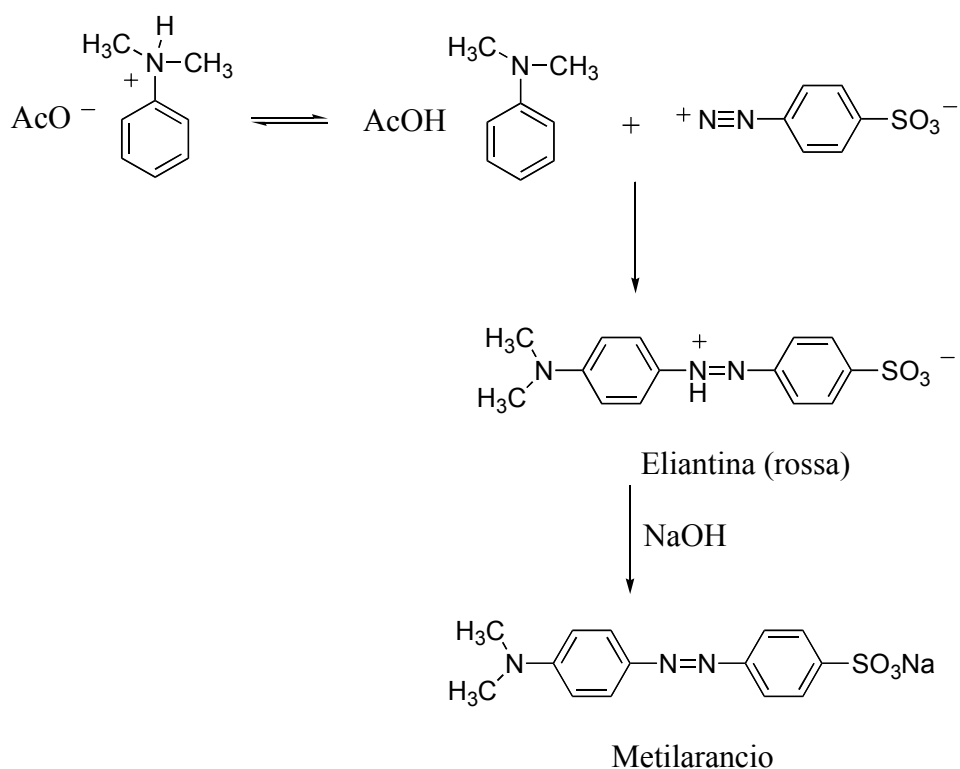
Raffreddare il filtrato a temperatura ambiente, aggiungere il nitrito sodico, agitare fino a completa dissoluzione e quindi versare questa soluzione in un beker da 400 ml contenente 25 ml di acqua ghiacciata e 5 ml di acido cloridrico concentrato: il sale di diazonio si separa come precipitato bianco finemente suddiviso e deve essere conservato in bagno di ghiaccio fino al suo utilizzo.

A questo punto si aggiunge la miscela di N,N-dimetilanilina in acido acetico previamente preparata in provetta e si mantiene il tutto in bagno ghiacciato per circa 15 minutii fino a completare la reazione di copulazione: si nota la formazione di un precipitato rosso di eliantina.

Si aggiungono, quindi, sempre sotto agitazione e lentamente, 30 ml di soluzione di sodio idrossido al 10% controllando che il pH sia nettamente basico e riscaldare fino a ebollizione per 10-15 minuti per far sciogliere la maggior parte di metilarancio; aggiungere a questo punto 10 g di cloruro di sodio e raffreddare la miscela in bagno di ghiaccio: il metilarancio cristallizza.

Dopo filtrazione su bukner e lavaggio del precipitato con soluzione satura di cloruro di sodio fredda si può ripurificare il prodotto tramite ulteriore dissoluzione in acqua bollente e nuovo raffreddamento fino a precipitazione.

SCHEMA DI SINTESI DEL METILARANCIO



Tintura di diversi tipi di stoffa

Preparare un bagno di colorante sciogliendo 0.5 g di metilarancio in 300 ml di acqua a cui siano stati aggiunti 10 ml di soluzione acquosa di solfato sodico al 15% e 5 gocce di acido solforico concentrato, riscaldare la soluzione fin quasi al punto di ebollizione e immergervi i vari tipi di tessuto per 5-10 minuti, quindi togliere i tessuti e lavarli bene con acqua corrente.

Quindi rendere basico il bagno e aggiungere ditionito di sodio (sodio idrosolfito) fino a eliminare la colorazione del bagno, aggiungere un lieve eccesso di riducente e immergere per pochi minuti una parte di tessuti precedentemente colorati.